

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CLIPPEDIMAGE= JP02002235279A

PAT-NO: JP02002235279A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002235279 A

TITLE: VAPOR-GROWN CARBON FIBER COATED WITH ELECTRICAL
INSULATOR, METHOD FOR
PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF

PUBN-DATE: August 23, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MORITA, TOSHIO	N/A
INOUE, HITOSHI	N/A
YAMAMOTO, TATSUYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHOWA DENKO KK	N/A

APPL-NO: JP2001032697

APPL-DATE: February 8, 2001

INT-CL (IPC): D06M011/81;C08K009/02 ;C08L021/00 ;C08L101/00
;D01F009/127

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a vapor-grown carbon fiber coated with a fine fibrous electrical insulator as a heat radiating filler, used for electronic devices, electronic parts, etc., having high thermal conductivity for an electrical insulating composite material and to provide a method for producing the carbon fiber.

SOLUTION: This vapor-grown carbon fiber coated with the electrical insulator is obtained by coating the surface of a vapor-grown carbon fiber having 0.01-0.5 μm fiber diameter with the electrical insulator which is

boron nitride and
has $\geq 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ resistivity and $\geq 150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
thermal conductivity
when consolidated to 0.8 g/cm^3 bulk density. The method
for producing the
electrical insulator-coated vapor-grown carbon fiber coated
with the boron
nitride comprises mixing the vapor-grown carbon fiber
having $0.01\text{--}0.5 \mu\text{m}$
fiber diameter with a boron compound and carrying out heat
treatment in the
presence of a nitrogen compound at $\geq 2,000^\circ\text{C}$.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-235279

(P2002-235279A)

(43)公開日 平成14年8月23日(2002.8.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-コ-ト*(参考)
D 0 6 M 11/81		C 0 8 K 9/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 9/02		C 0 8 L 21/00	4 L 0 3 1
C 0 8 L 21/00		101/00	4 L 0 3 7
101/00		D 0 1 F 9/127	
D 0 1 F 9/127		D 0 6 M 11/00	B
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 7 頁)			

(21)出願番号 特願2001-32697(P2001-32697)

(22)出願日 平成13年2月8日(2001.2.8)

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 森田 利夫

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和
電工株式会社生産技術センター内

(72)発明者 井上 斉

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和
電工株式会社生産技術センター内

(74)代理人 100070378

弁理士 菊地 裕一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気絶縁体被覆気相法炭素繊維及びその製造方法並びにその用途

(57)【要約】

【課題】 電子デバイス、電子部品などに使用される、高い熱伝導性を有しかつ電気絶縁性である複合材のための、放熱性フィラーとして微細繊維状の電気絶縁体で被覆された気相法炭素繊維及びその製造方法の提供。

【解決手段】 繊維径0.01~0.5 μ mの気相法炭素繊維の表面が窒化ホウ素である電気絶縁体で被覆された、嵩密度0.8g/cm³に圧密した際の比抵抗が10³ Ω ・cm以上、熱伝導率が150Wm⁻¹K⁻¹以上の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維並びに繊維径0.01~0.5 μ mの気相法炭素繊維とホウ素化合物を混合し、窒素化合物存在下、2000℃以上で熱処理を行う窒化ホウ素で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維径0.01~0.5 μ mの気相法炭素繊維の表面の一部または全部が電気絶縁体で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素繊維。

【請求項2】 電気絶縁体が窒化ホウ素であることを特徴とする請求項1に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維。

【請求項3】 気相法炭素繊維全量に対して、窒化ホウ素含有量が2質量%以上、C0が0.680nm以下である請求項2に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維。

【請求項4】 気相法炭素繊維の表面から1nmの深さにおけるホウ素含有量が10質量%以上であることを特徴とする請求項2または3に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維。

【請求項5】 嵩密度0.8g/cm³に圧密した際の比抵抗が10³ Ω ·cm以上、熱伝導率が150Wm⁻¹K⁻¹以上の請求項1~4のいずれか1項に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維。

【請求項6】 繊維径0.01~0.5 μ mの気相法炭素繊維とホウ素化合物を混合し、窒素化合物存在下、2000℃以上で熱処理を行うことを特徴とする電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項7】 繊維径0.01~0.5 μ mの気相法炭素繊維とホウ素化合物を混合し、該混合物を圧縮し、窒素化合物存在下、2000℃以上で熱処理を行う窒化ホウ素で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項8】 窒素化合物が窒素であることを特徴とする請求項6または7に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項9】 ホウ素化合物が元素状ホウ素、ホウ酸、ホウ酸塩、酸化ホウ素、B₄Cおよび窒化ホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項6~8のいずれか1項に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項10】 ホウ素化合物と気相法炭素繊維との混合物のホウ素濃度が、ホウ素元素として1質量%以上、30質量%以下であることを特徴とする請求項6~9のいずれか1項に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法。

【請求項11】 繊維径0.01~0.5 μ mの気相法炭素繊維の表面の一部または全部が電気絶縁体で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素繊維を含む合成樹脂または合成ゴム組成物からなる電気絶縁性複合材。

【請求項12】 電気絶縁体が窒化ホウ素である請求項11に記載の電気絶縁性複合材。

【請求項13】 請求項3~5のいずれか1項に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維を含む合成樹脂または合成ゴム組成物からなる電気絶縁性複合材。

【請求項14】 請求項1~5のいずれか1項に記載の

電気絶縁体被覆気相法炭素繊維を含む放熱材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い熱伝導性を有しかつ電気絶縁性を有する熱伝導材と合成樹脂、合成ゴム等の組成物からなる複合材に使用される、電気絶縁性がある熱伝導性フィラーとして適した窒化ホウ素で被覆された気相法炭素繊維及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に炭素繊維（以下「CF」と略す。）は、その高強度、高弾性率、高導電性、高熱伝導性等の優れた性質を有するところからそれらの特性を利用した各種の複合材料に広く使用されている。またCFは高強度、高弾性率などの機械的特性を利用した分野の製品ばかりでなく、近年のエレクトロニクス技術の発展に伴うパソコン、携帯電話等の電子機器の小型化、高密度化、高性能化等による発熱のトラブルを、CFあるいは炭素材料に備わった高い熱伝導性を生かし、これら電子デバイスや部品等からの放熱用のフィラーへの応用、またその高導電性を利用して電磁波シールド材、静電防止材等のための導電性樹脂フィラーとして、あるいは自動車の軽量化に伴い樹脂への静電塗装のためのフィラーとしての用途が期待されてきている。また、炭素材料としての化学的安定性、熱的安定性と微細構造との特徴を生かし、フラットディスプレイ等の電界電子放出素材としての用途が期待されている。

【0003】従来のCFは、PAN、ピッチ、セルロース等の繊維を熱処理し炭化することにより製造される、いわゆる有機系カーボンファイバーとして生産されている。これらを繊維強化複合材のフィラーとして用いる場合、補強効果を高めるために、繊維径を細くすること、繊維長を長くすること等により母材との接触面積を大きくすることが行われている。

【0004】しかし、これらのCFの製造方法によっては、その原料となる有機繊維の糸径がせいぜい5~10 μ mが限度であるため、繊維径1 μ m以下、特に10~200nm程度の微細なCFの製造は不可能であった。また、このような微細なCFにおいては、仮に生産できたとしても繊維径に対する長さの比（アスペクト比）に限界があり経済的に製造することはできず、細くてアスペクト比の大きいCFが要望されているにもかかわらず工業的に生産されていなかった。

【0005】一方、1980年代後半に、これら有機系繊維と製法を全く異にするものとして、気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber）が研究されるようになった。この気相法炭素繊維（以下「熱分解CF」と略す。）は、炭化水素等のガスを金属触媒の存在下で気相熱分解することによって直径1 μ m以下、数10nm程度の熱分解CFが得られることが知られている。

【0006】たとえば、ベンゼン等の有機化合物を原料とし、これをフェロセン等の有機遷移金属化合物の触媒とともにキャリアガスを用いて高温の反応炉に導入し、基板上に熱分解CFを生成させる方法（特開昭60-27700号公報）、浮遊状態で熱分解CFを生成させる方法（特開昭60-54998号公報）、あるいは反応炉壁に熱分解CFを成長させる方法（特許2778434号公報）等が提案されている。これらの方法により生産された熱分解CFは付着熱分解物の除去、結晶性の向上のために高温で熱処理を行い、最終の気相法炭素繊維（以下この炭素繊維を「VGCF」と略記する。なお熱分解CFおよびVGCFなどを一括して「気相法炭素繊維」ということもある。）とし、各種の用途に供されていた。

【0007】これら製法により、導電性や熱伝導性に優れ、微細な繊維径を有しアスペクト比の大きいフィラー材に適した気相法炭素繊維が得られるようになった。これらのVGCFは10~200nm程度の直径で、アスペクト比10~500程度のものが容易に量産化され、導電性あるいは熱伝導性フィラー材として導電性樹脂用フィラーや鉛蓄電池の添加材等に使用されるようになった。

【0008】これら気相法炭素繊維は、形状や結晶構造に特徴があり、炭素六角網面の結晶が年輪状に円筒形に巻かれ積層した構造を示し、その中心部には極めて細い中空部を有する繊維である。これら気相法炭素繊維は、従来のPAN系CF、ピッチ系CFに比べ黒鉛化により結晶性が向上し易いが、繊維径が10~200nm程度と小さくなった分、黒鉛結晶の成長が困難となり、天然黒鉛に比べ結晶性は劣る。そこで我々は先にこれらのVGCFの結晶性を向上させるために、熱分解CFを黒鉛化の際にホウ素化合物を添加し、ホウ素をVGCFにドーピングさせることにより黒鉛結晶の成長を促進し、結晶性の向上したVGCFを得る方法を開発した。

【0009】また、電子デバイスの放熱性の向上には、熱伝導性が高い電気絶縁物質が放熱性フィラーとして必要となるため、主にアルミナ等が用いられている。特に近年の電子デバイスの小型化、高密度化に伴い、これまで以上の熱伝導性の高い放熱性フィラーが求められており、アルミナを真球状にして、複合体中での充填密度を向上させ熱伝導性を向上させたり、アルミナより更に熱伝導性の良い窒化アルミ等も放熱フィラーとして用いられてきている。特に電子デバイスの放熱用部材としては電気絶縁性が必要であることが多く、放熱性フィラーとしても電気絶縁性の高熱伝導性の放熱フィラーが望まれている。

【0010】現状では、電気絶縁性を必要とする場合には熱伝導性に若干不満はあるとしてもアルミナや窒化アルミ等の無機系の微粒子が放熱性フィラーとして用いられている。放熱はこれらフィラーの微粒子間の接点を

經由する伝熱により行われるが、これが放熱量を律速しているものであり、これが伝熱のネックとなっている。一方フィラーは微粒子であるため、伝熱のための接触面積は小さく、かつ經由すべき接点が多くなり、放熱性を大きく減殺している。従って放熱性の改良には、その接触点数を減らす、例えば細い繊維状の放熱フィラーを用いることが望ましいことになる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電子デバイス、電子部品などに使用される、高い熱伝導性を有しかつ電気絶縁性である複合材のための放熱性フィラーとして、微細繊維状の電気絶縁体で被覆された気相法炭素繊維（以下「被覆VGCF」という。）及びその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、熱分解CFの熱処理により結晶性を向上させ、熱伝導性や導電性を向上させるとともに、表面を電気絶縁体で被覆することにより、電気絶縁性を有しながら全体としては熱伝導性に優れた繊維径が極度に小さい被覆VGCFの開発に成功した。

【0013】すなわち本発明は、[1] 繊維径0.01~0.5 μ mの気相法炭素繊維の表面の一部または全部が電気絶縁体で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素繊維、[2] 電気絶縁体が窒化ホウ素であることを特徴とする上記[1]に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維、[3] 気相法炭素繊維全量に対して、窒化ホウ素含有量が2質量%以上、C0が0.680nm以下である上記[2]に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維、[4] 気相法炭素繊維の表面から1nmの深さにおけるホウ素含有量が10質量%以上であることを特徴とする上記[2]または[3]に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維、[5] 嵩密度0.8g/cm³に圧密した際の比抵抗が10³ Ω ·cm以上、熱伝導率が150Wm⁻¹K⁻¹以上の上記[1]~[4]のいずれかひとつに記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維、

【0014】[6] 繊維径0.01~0.5 μ mの気相法炭素繊維とホウ素化合物を混合し、窒素化合物存在下、2000℃以上で熱処理を行うことを特徴とする電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法、[7] 繊維径0.01~0.5 μ mの気相法炭素繊維とホウ素化合物を混合し、該混合物を圧縮し、窒素化合物存在下、2000℃以上で熱処理を行う窒化ホウ素で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法、[8] 窒素化合物が窒素であることを特徴とする上記[6]または[7]に記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法、[9] ホウ素化合物が元素状ホウ素、ホウ酸、ホウ酸塩、酸化ホウ素、B₄Cおよび窒化ホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種である上記[6]~

[8]のいずれかひとつに記載の電気絶縁体被覆気相法

炭素繊維の製造方法、[10] ホウ素化合物と気相法炭素繊維との混合物のホウ素濃度が、ホウ素元素として1質量%以上、30質量%以下であることを特徴とする上記[6]～[9]のいずれかひとつに記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維の製造方法、

【0015】[11] 繊維径0.01～0.5 μ mの気相法炭素繊維の表面の一部または全部が電気絶縁体で被覆された電気絶縁体被覆気相法炭素繊維を含む合成樹脂または合成ゴム組成物からなる電気絶縁性複合材、

[12] 電気絶縁体が窒化ホウ素である上記[11]に記載の電気絶縁性複合材、[13] 上記[3]～[5]のいずれかひとつに記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維を含む合成樹脂または合成ゴム組成物からなる電気絶縁性複合材、および[14] 上記[1]～[5]のいずれかひとつに記載の電気絶縁体被覆気相法炭素繊維を含む放熱材料、を開発することにより上記の目的を達成した。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

(気相法炭素繊維)本発明で用いるCFは、原料としてベンゼン等の有機化合物を、触媒としてフェロセン等の有機遷移金属化合物とともに、キャリアーガスを用いて高温の反応炉に導入し、気相熱分解することにより熱分解CFを製造する。その繊維径は、0.01～0.5 μ mで、アスペクト比10～500程度のものである。例えば、この製造方法としては、基板上に熱分解CFを生成させる方法(特開昭60-27700号公報)、浮遊状態で熱分解CFを生成させる方法(特開昭60-54998号公報)、あるいは反応炉壁に熱分解CFを成長させる方法(特許2778434号公報)等があり、本発明で使用するCFはこれらの方法により製造したものであってよい。

【0017】このようにして製造された熱分解CFは、このまま電気絶縁体被覆用原料としてもかまわないが、この段階では、その表面に原料の有機化合物等による熱分解物が付着していることやあるいはCFを形成する繊維構造の結晶性が不十分である。従ってそれら熱分解物などの不純物を除いたり、CFとしての結晶構造を向上させるために、通常は不活性ガス雰囲気下で熱処理が行われたものを原料としてもよい。原料に由来する熱分解物等の不純物を処理するためには、約800～1500℃、アルゴン等の不活性ガス中で熱処理を行う。また、炭素構造の結晶性を向上させるためには、約2000～3000℃でアルゴン等の不活性ガス中で熱処理を行われVGCFとして市販されている。

【0018】電気絶縁体としては、ゴム、プラスチック、ガラスなどの有機または無機の化合物または組成物が知られているが、耐熱性、耐薬品性の点で無機化合物または組成物が好ましく、溶融体、焼結体あるいは膜な

どの形で使用できる。電気絶縁体の体積固有抵抗(Ω cm)としては、 10^{12} 以上、好ましくは 10^{15} 以上あれば良く、例えばアルミナ、サファイヤ、マイカ、シリカ、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、サイアロン、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化ジルコニウムなどが使用できるが、好ましくは窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、より好ましくは窒化ホウ素である。

【0019】VGCFの表面の少なくとも一部を電気絶縁体で被覆する方法としては、VGCFに電気絶縁物を塗布、蒸着あるいは浸漬することで可能である。特に、本発明の窒化ホウ素でVGCF表面を被覆するためには、好ましくはホウ素源となるホウ素化合物と気相法炭素繊維を混合し、これを窒素源となる窒素化合物、例えば N_2 、 NH_3 、尿素、 N_2H_4 、または NH_3/NO 、 NH_3/NO_2 のような反応して N_2 を発生するものと、特に窒素ガス(N_2)を含む雰囲気下、好ましくは窒素ガス単独の雰囲気下で、約2000～3000℃で熱処理を行う。 N_2 の純度としては、98%程度以上であれば使用できるが99.8%以上、好ましくは99.99%以上がよい。また、被覆条件としては閉鎖系でもあるいは N_2 気流下の開放系でも必要な N_2 濃度が保持できればよい。ここで用いるホウ素化合物は、VGCF表面を被覆する窒化ホウ素源となるばかりでなく、VGCFの炭素の結晶性を向上させる働きをする。

【0020】ホウ素源となるホウ素化合物は、ホウ素を含有する化合物なら殆どの化合物が適用できる。これらの化合物は2000℃以上の条件において、雰囲気中の窒素ガスと反応し、CF表面に窒化ホウ素を生成する化合物が好ましく、この様な化合物としては例えば、元素状ホウ素、ホウ酸、ホウ酸塩、酸化ホウ素、 B_4C 、BN等を挙げることができ、中でも B_4C 、酸化ホウ素が望ましい。

【0021】使用するホウ素化合物量は、ホウ素化合物と気相法炭素繊維との混合物中のホウ素濃度が、ホウ素元素として1質量%以上、30質量%以下好ましくは、2質量%以上25質量%以下さらに好ましくは、5質量%以上20質量%以下の範囲が望ましい。ホウ素濃度が1質量%未満であると、VGCFの結晶性は向上するが、生成する窒化ホウ素量が少なくVGCF表面の被覆量が不足し、電気絶縁性が不足する。一方ホウ素濃度が30質量%以上の場合には、窒化ホウ素がVGCF表面を被覆するばかりでなく、繊維表面に窒化ホウ素の粒子が生成してしまい、繊維としての機能性を低下させてしまう。

【0022】原料の微細な繊維としては、原料気相法炭素繊維をあらかじめ解砕または粉砕したものをを用いることはできる。解砕または粉砕の程度はホウ素またはホウ素化合物と混合ができる程度で十分である。すなわち、絶縁体被覆処理(「BN被覆処理」ともいう。)した後

にも解砕または粉砕あるいは分級等のフィラー化処理をするので、BN被覆処理の前に用途に適した適正な長さになくとも該炭素繊維とホウ素またはホウ素化合物と混合ができれば良い。気相成長法で一般的に得られるCFは、太さ(直径)0.01~1 μm 程度、長さ0.5~400 μm 程度であり、そのまま用いることができる。またこれらはフロック状の凝集によって生ずる(独立した粒子とみなし得るような)粒子集合体になっていてもよい。

【0023】原料の微細な気相法炭素繊維は3次元の立体構造を持ち、フロック状を形成し易いだけでなく、嵩密度が極めて小さく空隙率が非常に大きい。しかも添加するホウ素化合物との比重差が大きいので、単に両者を混合しただけでは両者を均一に接触させることは難しい。ホウ素の導入反応を効率よく行うには繊維とホウ素またはホウ素化合物をよく混合し、できるだけ均一に接触させる。そのためには、ホウ素化合物の粒子はできるだけ粒径の小さいものを使用する必要がある。また、粒子が大きいと部分的に高濃度領域が発生することになり、固結化の原因になりかねない。具体的には粒度は平均粒径で100 μm 以下、好ましくは50 μm 以下、より好ましくは20 μm 以下である。

【0024】また、ホウ素化合物がホウ酸などのように水溶性であるときはこれを水溶液としてCFに添加し、水分を蒸発させる方法や加熱過程で水分を蒸発する方法も用いることができる。水溶液を均一に混合すれば水分蒸発後はホウ素化合物を繊維表面に均一に付着させることができる。

【0025】気相法炭素繊維は先に述べたように、嵩密度が小さく、製造されたままの集合体では約0.01g/cm³以下、またこれを熱処理し、解砕、粉砕、分級した通常品でも0.01~0.08g/cm³程度である。従ってこの微細な炭素繊維は多くの空隙率を持つので、これをそのままの状態では窒化ホウ素被覆処理するには非常に容量の大きな熱処理炉が必要となり、設備コストが高くなるだけでなく、生産性も悪い。従って、通常の炭素材料の場合と異なり、より効率的な方法で窒化ホウ素被覆処理をする必要がある。

【0026】例えば、繊維とホウ素またはホウ素化合物を均一に混合し、そのまま熱処理することもできるが、好ましくは高密度化し、且つその状態をできるだけ維持(固定化)して熱処理する。その好ましい方法として、本発明では熱処理前に、繊維とホウ素またはホウ素化合物を混合した後、混合物を加圧、圧縮し、高密度化して固定化する。この場合、繊維とホウ素またはホウ素化合物の混合は、均一性が保持できればいずれの方法でも良い。混合装置としては、均一に混合できれば市販の混合装置の何れでもよいが、微細な炭素繊維はフロック状になり易いので、これを解砕するためにチョッパー付きのヘンシェルミキサータイプのものであればより好まし

い。使用する原料繊維は先に述べたように製造されたままのものでも、その繊維の1500℃以下の温度での熱処理品でもよい。ただ、経済的にも、性能的にも製造されたままのものを混合する方法が好ましい。

【0027】繊維とホウ素またはホウ素化合物の混合物を高密度化し、両者が分離しないように固定化する方法としては、成形法、造粒法、あるいは、混合物をルツボ等に入れて一定の形状に圧縮して、詰め込む方法等何れの方法でも良い。また成形法の場合、成形体の形状は円柱状、板状や直方体等何れの形状でもよい。

【0028】高密度化し、固定された混合物の嵩密度は0.02g/cm³以上、好ましくは0.03g/cm³以上とする。混合物を圧縮して成形体とした後、圧力を開放すると多少容積が膨らみ、嵩密度が下がることもあるが、その場合は圧縮時の嵩密度を圧力開放後の固定化の嵩密度が0.02g/cm³以上になるようにする。また繊維を容器に入れる場合も、処理効率を上げるために、加圧板等を用いて嵩密度が0.02g/cm³以上になるように圧縮したり、また圧縮したまま熱処理することもできる。

【0029】このようにしてホウ素化合物を添加し、かつ嵩密度を高めた繊維は次に熱処理する。窒化ホウ素でVGCF表面を被覆するための熱処理温度は、2000~3000℃、好ましくは2000~2500℃が必要である。処理温度が低いと窒化ホウ素が生成せず、また、VGCFの黒鉛結晶の発達が不十分となる。

【0030】熱処理方法は、通常の抵抗加熱炉、高周波炉やアチソン炉等の黒鉛化炉を用いることができる。熱処理温度までの昇温時間は、ホウ素化合物の分解によるホウ素生成、ホウ素の拡散が起こるため、短い方が好ましい。また、ホウ素の拡散をしやすくするために、ホウ素化合物とVGCFとの混合物を黒鉛ルツボ等の容器に入れて熱処理することもできる。ホウ素化合物との熱処理をする前の気相法炭素繊維としては、製造後繊維表面に付着するタール等熱分解物の除去のための熱処理を行う前の熱分解CFそのもの、これを約800~1500℃でアルゴン等の不活性ガス中で熱処理を行ったもの、また炭素構造の結晶性を向上させるために約2000~3000℃で黒鉛化を行った後のVGCFのいずれでも用いることができる。

【0031】熱処理時の窒素雰囲気は、例えば、黒鉛円筒を発熱体とする高周波加熱炉では、窒素雰囲気が保持できれば良い。本発明で「被覆」とは、VGCF表面において少なくとも一部に窒化ホウ素が存在していれば良く、好ましくは、全表面の70%以上、より好ましくは80%以上存在しており、均一でも不均一でも良く、密度としては密でも粗でもよいが部分的よりは全体的に窒化ホウ素が存在するのがよい。表面から1nm程度の深さにおいてX-線光電子分析法により表面のホウ素含有量が10質量%以上、好ましくは20質量%、より好ま

しくは30質量%以上、これをVGCF全体での含有量とすると窒化ホウ素で2質量%以上あればよい。また、BあるいはNはVGCF表面ばかりでなく、VGCF内部に存在してもよい。

【0032】本発明の窒化ホウ素で被覆されたVGCFの電気絶縁性は、その比抵抗で評価できる。比抵抗の測定方法は、被覆VGCFは粉体状であるため、それを嵩密度 0.8 g/cm^3 に圧密したときの粉体の比抵抗を測定している。本発明の被覆VGCFの比抵抗は $10^3\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上、好ましくは $10^5\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上、さらに好ましくは $10^6\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上である。また、本発明の窒化ホウ素で被覆されたVGCFの熱伝導率は、不純物や空孔率などに大きく影響されるが、室温で $150\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($150\text{ Jm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$) 以上が好ましい。

【0033】本発明のVGCFは炭素繊維の結晶性を向上させたものであり、さらに被覆されている窒化ホウ素も熱伝導性が良いが、熱伝導性はVGCFの結晶性が支配的であるので、その熱伝導性は炭素の黒鉛構造の指標であるC₀で評価することができ、そのC₀値は0.680nm以下が好ましい。C₀がこれより大きいと良好な熱伝導性が得られない。合成樹脂に本発明の炭素繊維を含めて、電気絶縁性複合材とする場合は合成樹脂として、プラスチック、合成ゴムなどを用いることができる。また、プラスチックなどに本発明の窒化ホウ素被覆VGCFを放熱フィラーとして用いた場合は該VGCFの含有量により材料の熱伝導率は変化するが、材料の熱伝導率はJIS A-1412の平板比較法、円筒法、平板直接法やレーザーフラッシュ法などの非定常法で測定できる。本発明により、熱伝導性が良く、電気絶縁性の高い被覆VGCFを提供することができ、特に電子デバイス等の放熱板等の複合材料の放熱フィラーとして極めて有利に用いることができる。

*【0034】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明する。

(実施例1) 特許2778434号に開示された方法で繊維径 $0.1\sim0.2\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比20~500程度の熱分解CFを製造した。この熱分解CFを黒鉛ルツボに詰めてアルゴン雰囲気下 $1200^\circ\text{C}\times 20$ 分の熱処理を行った。この熱処理CFを取り出し、B₄C (和光純薬製) を10質量%添加し混合して、再度黒鉛ルツボに詰め、窒素雰囲気下、約2時間で 2400°C に昇温し、黒鉛ルツボの中心まで温度が均一になるのに必要な保持時間として、本実施例の場合は60分保持し、熱処理を行った。

【0035】熱処理後、後処理として被覆VGCF製造の際に副生した炭素粒子等を分級操作で除き、これを窒化ホウ素被覆VGCF試料とした。本試料の評価として、VGCF全量に対するホウ素含有量、比抵抗およびC₀を測定し、その結果を表1に示す。また、本発明の窒化ホウ素で被覆された気相法炭素繊維の表面のホウ素と窒素の含有量は、X線光電子分析法で求め表面から1nm程度の深さまでのホウ素含有量及び窒素含有量は、ホウ素が39質量%、また窒素が50質量%であった。

【0036】(実施例2) B₄Cの添加量を20質量%として、実施例1同様の処理を行い、その評価結果を表1に示した。

【0037】(比較例1) B₄Cを添加しないで、実施例1同様の処理を行い、その評価結果を表1に示した。

(比較例2) 実施例1において、窒素雰囲気の代わりにアルゴン雰囲気下で同様に処理を行い、その結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

評価項目	ホウ素含有量 (質量%)	C ₀ (nm)	比抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
実施例1	4	0.677	1×10^4
実施例2	8	0.675	1×10^4
比較例1	<0.05	0.683	0.01
比較例2	4	0.677	0.005

【0039】(実施例3) 実施例1で得られた窒化ホウ素被覆VGCFを用いて、それを30質量%含むPETとの複合体を調整し、レーザーフラッシュ法で熱伝導率を測定した。窒化ホウ素被覆VGCF配向方向の室温での熱伝導率は $45\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。

【0040】

【発明の効果】本発明により、熱伝導性が良い、電気絶縁性のVGCFを提供することができ、特に電子デバイス

※ス等の放熱板等の複合材料の放熱フィラーとして用いることができる。繊維径 $0.01\sim0.5\ \mu\text{m}$ のVGCFの表面が電気絶縁体、特に、窒化ホウ素で被覆されることで、該繊維の嵩密度 0.8 g/cm^3 に圧密したときの非抵抗が $10^3\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上になる。また、該繊維の室温での熱伝導率が $150\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以上を示し、高い熱伝導性を有することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 竜之
神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和
電工株式会社生産技術センター内

Fターム(参考) 4J002 AA001 AC001 DA016 DE077
DE097 DE147 DF017 DJ007
DJ017 DJ057 DK007 FA046
FB076 GQ00
4L031 AA27 AB01 BA21 CB13
4L037 CS03 CS31 CS38 FA02 FA03
FA19 PA01 PA36 UA03 UA06